

WEITERE ERFAHRUNGEN ÜBER DIE ANWENDUNG VON RADIOAKTIVEN ISOTOPEN IN DER FORSCHUNG VON TONMINERALIEN

J. KISS und K. I. SZTRÓKAY

Mineralogisches Institut, Eötvös Universität, Budapest
(Eingegangen dem 22. IV. 1963)

ZUSAMMENFASSUNG

Die mit dem Isotop Ag^{110} durchgeführten früheren Untersuchungen haben zur Feststellung geführt, dass aus dem Mass, dem Ablauf und der Bindungsfestigkeit der Adsorption von Kationen sich zahlenmässige, kennzeichnende Angaben über die einzelnen Tonmineralgruppen gewinnen lassen und anhand der Radiogramme nicht allein auf den Adsorptionsverlauf, sondern auch auf die quantitative Zusammensetzung (Tonmineralgehalt) des Tongesteines geschlossen werden kann. Bei den weiteren Untersuchungen haben Verfasser neben Ag^{110} auch das Co^{60} -Isotop angewandt. Zu den neuen Ergebnissen gehört die Nachweisung eines Zusammenhanges zwischen der spezifischen Oberfläche und der Kationenbindung. Es wurde festgestellt, dass der hydratierte Kationenradius den Prozess wesentlich beeinflusst, da die hydratierten Co-Ionen lediglich in der Adsorption auf der Oberfläche teilnehmen. Im Laufe dieses Prozesses hat die Qualität der eventuell frei gewordenen Kationen einen wesentlichen Einfluss auf die Gleichgewichtsverhältnisse der Adsorption. Die wiederholte Anwendung des Co^{60} -Isotops kann zu einer Desorption führen, deren Ablauf für die einzelnen Mineralgruppen ebenfalls kennzeichnend ist.

Bei den modernen naturwissenschaftlichen Forschungen werden die radioaktiven Isotope auf immer breiterem Gebiet angewendet, um die feineren Details der stofflich-strukturellen Veränderungen, sowie den Verlauf der Reaktionen verfolgen zu können. In der Analyse biologischer Prozesse kam es bereits zu grossen Entdeckungen. Die Erforschung anorganischer Verbindungen wurde etwas später in Angriff genommen, doch hat man auch auf diesem Gebiet bereits vielseitigen und wesentlichen Fortschritt gemacht. Auch auf dem Gebiet der mineralogisch-petrographischen Forschung tauchen zahlreiche Probleme auf, zu deren Untersuchung die Anwendung radioaktiver Isotope sich als die geeignetste Methode erwiesen hat. Die qualitative und quantitative Bestimmung der ionenaustausch- und adsorptionsfähigen Kristallverbindungen (Zeolite, Tonmineralien), die experimentelle Untersuchung ihrer metasomatisierten Teile, die Verfolgung der in der Oxidationszone von Lagerstätten metallischer und nichtmetallischer Bodenschätze auftretenden Veränderungen und der Entstehung neuer Phasen verbergen alle in sich die Möglichkeit neuartiger Entdeckungen.

Als ersten Schritt auf diesem Wege setzten sich Verfasser die Aufgabe, Tonmineralien quantitativ nachzuweisen und Experimente für ihre quantitative Bestimmung durchzuführen. Über einige dieser Untersuchungen wurde

es in einem früheren Aufsatz (18) berichtet. Daran anschliessend werden im folgenden die von den Verfassern gewonnenen weiteren Ergebnisse mitgeteilt.

I. Ionenaustauschfähigkeit der Tonmineralien

Eine wohlbekannte Eigenschaft der Tonmineralien ist die elektrostatische Unausgeglichenheit ihrer Gitterstruktur und die damit verbundene Ionenaustauschfähigkeit. Diese Eigenschaft ist sowohl in theoretischer, als auch in praktischer Hinsicht von grosser Bedeutung. Es ist daher verständlich, dass die diesbezüglichen Untersuchungen vom Anfang an ein reges Interesse unter den Forschern erweckt haben und dass dieser Frage schon eine reiche Literatur gewidmet worden ist. Obwohl die prinzipiellen Grundlagen dieses Problems als annähernd bekannt erklärt werden dürfen, gibt es noch zahlreiche Detailfragen, deren Klärung von weiteren Untersuchungen zu erwarten ist. Es ist also erforderlich, neue Methoden einzuführen, die nicht nur zur raschen Identifizierung der einzelnen Mineralabarten, sowie zur Charakterisierung der mineralogischen Zusammensetzung des Tongesteines geeignet sind, sondern auch Angaben über die Natur und Einzelheiten des sich vollziehenden Prozesses liefern können.

Bei den Kationenaustauschverfahren werden *wässrige* Elektrolytlösungen von geringer Konzentration angewendet, in welchem Zusammenhang das Problem der Hydratation der Kationen durchwegs auftritt. Wohl bekannt ist die Tatsache, dass die hydratisierten Ionenradii die Austauschfähigkeit beträchtlich beeinflussen können. Es wurde bereits von G. W i e g n e r (1935) festgestellt, dass bei gleicher Valenz das am wenigsten hydratisierte Ion die grösste Haftfestigkeit besitzt, weshalb ein solches, wenn es bereits im Tonmineral zugegen ist, sehr schwer verdrängt werden kann. Die von R. C. M a c k e n z i e, S. B. H e n d r i c k s und von mehreren anderen Forschern durchgeführten Untersuchungen haben ebenfalls nachgewiesen (13), dass der Hydratationszustand der Kationen gewisse Veränderung der Abmessungen zur Folge hat. Manche Verfasser haben Versuche angestellt, um den Anteil des Hydratationswassers mittels infraroter Spektralanalyse durch die Ausmessung der Adsorptionsbänder des freien und des gebundenen OH zu bestimmen. Demzufolge wurden gewisse wesentliche Veränderungen in der Hydratationsreihe der häufigeren Kationen eingeführt: $\text{Ca}^{++} \approx \text{Mg}^{++} \gg \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{++} \gg \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$. Diese Kationenreihe stimmt im wesentlichen gut mit den hydratisierten Ionenradii von S u t r a (G. M i l l o t, 1949) überein.

Bei den heute üblichen Verfahren der Ionenkapazitätsbestimmung besteht keine Möglichkeit zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs, denn das Ergebnis dieser Verfahren bezieht sich auf einen nach gewisser Zeit eingetretenen „stationären“ Zustand, der jedoch nicht allein durch die Wechselwirkung des suspendierten Tonminerales und der in Überschuss beigemengten Kationen, sondern auch durch die (neulich) in die Lösung eingetretenen Kationen, durch ihre Art und Menge, ihr Mengenverhältnis zu den überschüssigen Kationen und Anionen usw. beeinflusst wird.

All diese Gesichtspunkte haben uns bewogen, eine neue Methode zur Charakterisierung der Ionenaustauscheigenschaften von Tonmineralien einzu-

führen. In diesem Zusammenhang stellten wir Versuche mit mehreren Verfahren an. Es hat dabei natürlich auch diejenige Methode nicht gefehlt, wo die wässrige Suspension einer eingewogenen Tonmineralprobe mit einer aliquoten isotopföhrnden Reagenzlösung zusammengebracht und nach Filtration die Aktivität der Filtrates und der Probe gemessen und dann der Ablauf des Ionenaustauschprozesses nach drei Messungsangaben ausgewertet wurde. Diese Methode ist ziemlich umständlich und im Laufe der einzelnen Arbeitsphasen (Rütteln, Filtration und Gebrauch mehrerer Gefässe) nimmt die Möglichkeit der Isotopenverunreinigung zu, um von dem obenerwähnten, eventuellen vorzeitigen Einsetzen des Gleichgewichtszustandes ganz zu schweigen. Unter anderen Experimenten erwies sich letzten Endes das mit Papierchromatographie kombinierte Verfahren als am brauchbarsten. Nicht allein ist die Durchführung dieser Methode einfacher und zu Serienanalysen geeignet, sondern auch die Auswertung erfolgt durch Ablesung von einem Gerät und kann genügend automatisiert werden.

II. Methode

a) *Beschreibung der Methode.* Der Einbau der Kationen erfolgt auf Analogie des Papierchromatographie-Verfahrens, bzw. mit ihm kombiniert. Wir tragen auf einen Papierstreifen Whatman-1 (oder Schleicher-Schüll 2043-b) von 2,5 cm Breite und 25 cm Länge, 3 cm von dessen unterem Ende entfernt, quer einen 3 mm breiten zusammenhängenden Strich von 10-prozentiger Tonmineralsuspension auf. Die Probe – deren Gewicht nach Trocknen durchschnittlich 0,01 mg beträgt – wird mit einem durchsichtigen Zelluloidband bedeckt, der oben und unten die Probe um je 1 mm überragt. Danach tragen wir unter die Probe mit einer Mikropipette 0,01 ml der isotopföhrnden Reagenzlösung auf, deren spezifische Aktivität vorangehend bestimmt worden ist. Nachdem der Papierstreifen getrocknet worden ist, wird er sofort in das Migrationsbad gelegt. In unserer Methode wird der Mechanismus der sich im chromatographischen Papier vollziehenden Migration dazu benützt, um die zum Kationenaustausch geeigneten Radioisotopen in der aufgetragenen Tonmineralprobe wandern zu lassen. Nachdem die Reagenzlösung den Tonfilm erreicht hat, hört ihre Migration plötzlich auf, da die Lösung zunächst die Probe vollkommen durchquert, und nachdem die Probe den entsprechenden Teil der Kationen aus der Lösung eingefangen hat, setzt sich die Migration wieder fort. Die nicht eingefangenen, überschüssigen Metallionen und die ausgetauschten Kationen wandern gemeinsam weiter und als die Wanderung eine Höhe von 10 cm erreicht, wird der Prozess unterbrochen. Der Papierstreifen wird dann vorschriftsgemäss getrocknet und mit einem Impulszähler ausgemessen (Abb. 1).

Wir haben schon erwähnt, dass der Tonmineralfilm auf dem Papierstreifen mit einem Zelluloidband bedeckt wird. Die die Strahlung hemmende Rolle des Zelluloidfilmes muss im Laufe der Messungen berücksichtigt werden und, mit „k“ bezeichnet, wird sie von uns als Hemmungswert behandelt. Der bedeckte Zustand vermindert die Aktivität nur in jenen Fällen wenn α - und α - β -Strahlung erfolgt. Bei weichen α - und β -Strahlen ist der „k“-Wert grösser, bei harten α - und β -Strahlen geringer. Eine γ -Strahlung von grosser Energie

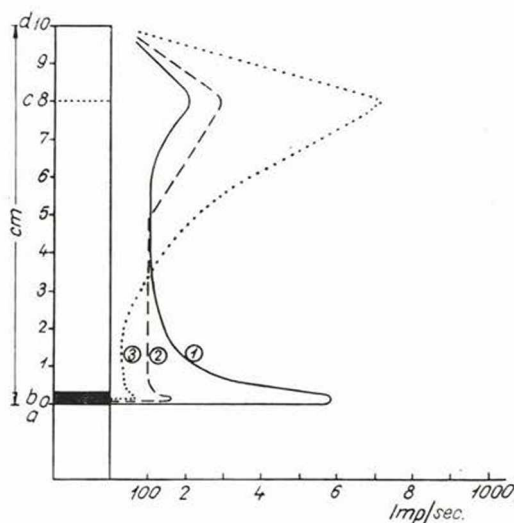


Abb. 1. Graphische Darstellung des Verfahrens durch Radiogramme von 3 Tongesteinen.
Links (als Ordinate) der Papierstreifen

a – Linie der Anbringung der Reagenzlösung mit der radioaktiven Substanz; *b* – Tonprobe; *c* – Höhe des R_f -Wertes;
d – Abschluss der Elution. Abszisse – mit Impulszähler gemessene Werte

wird gar nicht gehemmt und durchquert den Zelluloidband vollkommen, so dass keine Korrektur der Messungen notwendig ist.

Die Untersuchungen wurden mit Ag^{110} - und Co^{60} -Isotopen vorgenommen. Das Verfahren war vorangehend mit den nicht-aktiven Isotopen derselben Elemente ausprobiert worden. Zum Nachweis des Silbers kann die azetonhaltige Lösung des p-Dimetil-Aminobenziliden-Rhodamins, bzw. die azetonhaltige Lösung des Hydrochinons verwendet werden. Als Reagens des Kobalts haben wir eine 1-prozentige Lösung von Dithizon und Rubeansäure gebraucht. Das Elutionsmittel des Silbers war cc. $NH_4(OH)$, dasjenige des Kobalts war Butanol, bzw. eine Salzsäure-Azetonlösung.

Ausser den erwähnten Kationen erwiesen sich noch *Cs*, *Bi*, mit geringerer Effektivität auch *Fe* und für die Bentonitarten auch *U* als brauchbar. Bezüglich des *Ni* haben wir keine positiven Angaben. Die Anwendung von *Cs* scheint denjenigen des *Ag* ähnliche Ergebnisse zu liefern, doch hat die bisher angewandte Reagenzlösung vorderhand nicht ermöglicht, die überschüssigen *Cs*-Ionen über den Tonmineralfilm hinaus in eine genügend grosse Höhe wandern zu lassen. Jedoch haben wir auch schon diesbezüglich verheissungsvolle Erfahrungen.

Des weiteren haben wir Experimente zur Bestimmung des mobilisierbaren Kationengehaltes des Tonminerals vorgenommen, und zwar auf solche Weise, dass durch den Einbau eines komplexen Anionenwurzels wir einen unlöslichen Niederschlag innerhalb des Tonmineralfilmes selbst zustandebrachten. Zu diesem Zweck verwendeten wir das S^{35} -Isotop (in Form von $H_2S^{35}O_4$), das jedoch lediglich zur Bestimmung der Ca^{++} -Ionen gebraucht werden kann, da die Ausscheidung der anderen Alkali- und Alkalierdelemente erst nach der

Verdunstung der Lösung stattfindet. Aber nicht einmal im Falle des Kalziums erfolgt der Prozess auf quantitative Weise, weil die Bindung des Isotops in Form von Sulfat zu langsam im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Migration erfolgt. Es kann nur von einer solchen Reagenzlösung die Rede sein, in welcher die SO_4 -Ionen langsamer migrieren und deren p_H zugleich so gross ist, dass das Ca^{++} sich sofort als Sulfatniederschlag ausscheidet.

b) *Die Proben.* Im Laufe unserer Experimente wurden folgende Tonmineralproben untersucht.*

Ca-Bentonit, Nagytétény; Ca-Bentonit, Komlóská; Ca-Bentonit, Mád-Koldu; Ca-Bentonit, Istenmezeje; Na-Bentonit, Ond; H-Montmorillonit, aus dem Bentonit von Komlóská; Na-Montmorillonit, aus dem Bentonit von Komlóská; Kaolin, Sedlec (Tschechoslowakei); Kaolin, Felsőpetény; Kaolin, Mád; geschlämmter Kaolin, Mád; Kaolin (fettig), Sárospatak; Kaolin, Bomboly; Fireclay, Czerszegtomaj; Illit, Füzérradvány; Illitfraktion, Füzérradvány; Illitfraktion aus dem Bentonit von Komlóská.

III. Radiogramme

a) Experimente mit den Silber-Isotop

Die ersten Versuche wurden mit Anwendung des Ag^{110} -Isotops in Form von $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$, dessen ursprüngliche spezifische Aktivität 2 mC/ml war, durchgeführt. Nach der Anfertigung der verdünnten Lösung muss die Aktivität wieder (im Zeitpunkt des Gebrauchs) gemessen werden. Unter den Tonfilm tragen wir in Längsrichtung mit einer Mikropipette 0,01 ml der isotopförenden Reagenzlösung auf, deren spezifische Aktivität 2826 Imp./min. ist, was einem Ag-Ionengehalt von $2966 \cdot 10^{-5}$ mg entspricht. Die Zeit der Elution in der cc. $\text{NH}_4(\text{OH})$ -Lösung schwankt von der Tonprobe abhängig zwischen 40 und 45 Minuten. Nachdem die vorgeschriebene Migrationshöhe von 10 cm erreicht worden war, wurde der Papierstreifen ausgenommen, getrocknet und gemessen. Die Messung kann auf zwei verschiedene Weise erfolgen: 1. Der Streifen wird in Querrichtung in 0,5 bis 1 cm grosse Abschnitte zerschnitten und die somit erhaltenen Abschnitte der Reihenfolge nach gesondert mit Geiger-Müller'schem Zählrohr gemessen. 2. Einfacher ist das Verfahren, bei dem der unzerschnittene Streifen auf eine, in eine universale Bleikammer einmontierbare Leitschiene gelegt wird und die Ablesung in 0,5 bis 1 cm Abständen im Laufe der Einschiebung des Papierstreifens erfolgt. Dank der neueren Vorrichtungen kann das Verfahren vollkommen automatisiert werden und die erhaltenen Basiswerte erlauben eine schnelle Auswertung.

Es ist vielleicht verwunderlich, dass wir unsere Versuche, in Gegensatz zu der bisherigen Praxis, mit Silberionen durchführten. Das Ag wurde wegen mehrerer vorteilhafter Eigenschaften zu unseren einleitenden Untersuchungen

* Der überwiegende Teil der Proben wurde uns von Dr. Gy. V a r j ú zur Verfügung gestellt. Dafür übermitteln wir ihm auch auf diesem Weg unseren besten Dank. Für die Übergabe weiterer Proben sind wir Dr. F. S z á n t ó, Dr. Gy. B á r d o s s y und Prof. Dr. E. N e m e c z zu Dank verpflichtet.

ausgewählt. Ausser den Aktivitätseigenschaften seines Isotops, liegt sein charakteristischer Migrationsquotient (Rf) in einer günstigen Höhe, so dass die Einzelheiten der Ionenwanderung in einer genügend grossen Auflösung registriert werden. Darüber hinaus hat es eine beträchtliche Elektropositivität und weist sehr wenig Neigung zur Hydratation auf. Wie es bereits im obigen darauf hingewiesen worden ist, stellt diese Eigenschaft einen primären Faktor sowohl hinsichtlich der Substitution der inneren Kationen des Gitters, als auch hinsichtlich der Adsorption dar. Vorangehend haben wir auf die durch die infraroten Spektren dargestellte Ionenreihe hingewiesen. Als Ergänzung hierzu stellen wir die in Wasser gemessenen, S u t r a' schen Ionenradii und die im Kristallgitter beobachteten (A h r e n s' schen) Ionenabmessungen vor.

Tabelle I

Ion	Ionenradii (Å)		Δ
	in wässriger Lösung (Sutra)	im Gitter (Ahrens)	
Li ⁺	2,35	0,68	1,67
Na ⁺	1,83	0,97	0,86
K ⁺	1,24	1,33	- 0,09
Cs ⁺	1,19	1,67	0,52
Tl ⁺	1,22	1,47	- 0,25
Ag ⁺	1,48	1,26	0,22
Mg ²⁺	3,45	0,66	2,79
Ca ²⁺	3,07	0,99	2,08
Sr ²⁺	3,07	1,12	1,95
Ba ²⁺	2,87	1,34	1,53
Fe ²⁺	3,42	0,74	2,68
Co ²⁺	3,42	0,72	2,70
Al ³⁺	4,57	0,51	4,06
Fe ³⁺	4,02	0,64	3,38
Cr ³⁺	4,09	0,63	3,46

Lassen wir unseren Blick über die Kolonne der Differenzen streifen, so wird es ersichtlich, dass in der Reihe der einwertigen Kationen das Ag⁺ die kleinste Differenzzahl besitzt und ihm in dieser Hinsicht zunächst Cs⁺ und dann Na⁺ folgen. Wegen seiner starken Hydrathülle ist das Li⁺ zur Einlagerung nicht geeignet. Unter den zweiwertigen Ionen nimmt das Ba²⁺ die erste Stellung ein. (Die dreiwertigen Metalle sind, trotz ihrer grossen Ladung, zur Bindung, bzw. zum Ionenaustausch gar nicht geeignet.) Das Ag⁺ besitzt also, nebst seiner sehr geringen Hydratation, die verhältnismässig günstigste Abmessung im Gitter (1,26 Å). Obwohl es sehr lehrreich wäre, das H⁺ und das (NH₄)⁺-Ion zu vergleichen, konnten in Ermangelung geeigneter Isotope unsere Untersuchungen auf diese nicht ausgedehnt werden. Die Serie der angeführten Angaben dürfte als wesentliche Kennziffer des gegenseitigen Austausches von Kationen, bzw. der Möglichkeiten ihrer „Verdrängung“ aufgefasst werden.

Bezüglich der Anwendung des Ag -Isotops soll auf noch einen Umstand eingegangen werden. Seine Reagenzlösung ist cc. $NH_4(OH)$, und früher hat man das Kation NH_4^+ wegen seiner guten Haftfestigkeit zur „Ionenaustausch“-Bestimmung angewendet. Die gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass das Ag^+ in diesem Falle in eine Komplexgruppe eingeht, das $(NH_4)^+$ -Ion seine Aktivität verliert und das Silber in Form von $(AgNH_3)(OH)$ das Tonmineral erreicht, wovon es leicht abgerissen wird und sich als Kation in den Kristall einbaut. Es kann durch das verdrängte Na-Metallion ersetzt werden: $(NaNH_3)(OH)$.

a. Bentonitarten. Im folgenden werden einige Gruppen der nach dem beschriebenen Verfahren aufgenommenen Radiogramme vorgeführt. Abb. 2 zeigt eine Gruppe ungarischer Bentonitarten. Der eigenartigste Teil der Kurven ist der sich dem Nullpunkt anschliessende Anfangsabschnitt; es sind nämlich die hier gemessenen Impulszahlen dem Montmorillonitgehalt der Probe proportionell. Die drei Ca-Bentonite ergaben Kurven identischer Eigenart, wogegen die des Na-Bentonits bemerkbar abweichend ist.

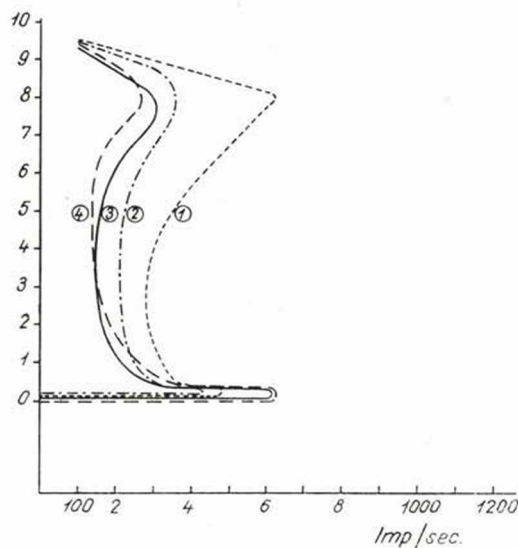


Abb. 2. Radiogramme ungarischer Bentonitarten (mit Anwendung von Ag^{110})

1. Na-Bentonit, Ond — 2. Ca-Bentonit, Komlóskő — 3. Ca-Bentonit, Istenmezeje — 4. Ca-Bentonit, Nagytétény

Zum Zwecke des Vergleiches werden in Abb. 3 weitere Diagramme angeführt, welche durch Schlümmung hergestellte Montmorillonitproben darstellen. Unter diesen möchten wir die Aufmerksamkeit vor allem auf Probe Nr 1 lenken, die aus dem bei Ond in der Natur auftretenden Na-Bentonit durch Schlümmverfahren angereichert wurde (Abb. 3).

Dieses Material — das sich nach den Röntgen- und DT-Analysen als 100% Montmorillonit erwies — konnte als Eichprobe bei unseren Untersuchungen gewählt werden.

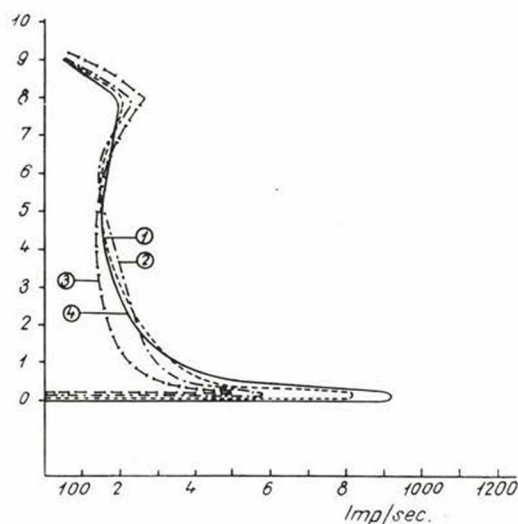


Abb. 3: Radiogramme angereicherter Montmorillonitproben (mit Anwendung von Ag^{110}). Nr 2, 3 und 4 sind aus dem Bentonit von Komlóská fraktionierte und mit NaCO_3 und CaCl_2 behandelte Proben

1. Na-Montmorillonit, Ond — 2. Na-Montmorillonit, Komlóská — 3. Ca-Montmorillonit, Komlóská — 4. H-Montmorillonit, Komlóská

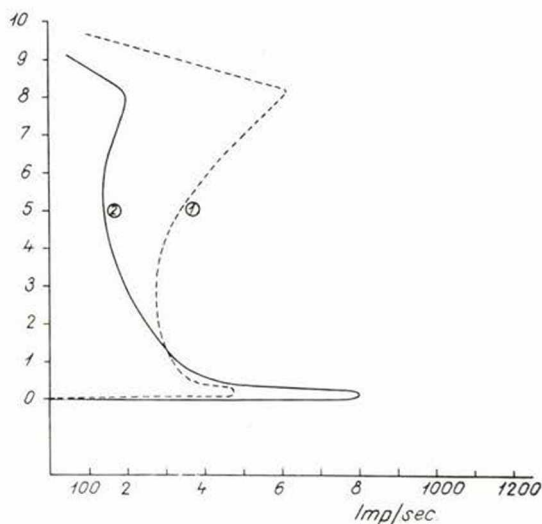


Abb. 4. Radiogramm des Na-Bentonits von Ond und der daraus gewonnenen (~100%-igen) Na-Montmorillonit-Fraktion

1. Natürlicher Na-Bentonit, — 2. Angereicherter Na-Montmorillonit

Die anderen drei Proben (Abb. 3) stellen einen aus dem Bentonit von Komlóská angereicherten und durch Kationenaustausch zum Na-, Ca- und H-Montmorillonit umgewandelten Ton dar. Von diesen Ergebnissen wollen wir vor

allem betonen, dass im H-Montmorillonit infolge der Behandlung mit Salzsäure sich auch ein gewisser Abbau der Struktur vollzog, wobei — allem Anschein nach — auch Kationenpositionen von stärkerer Bindung aufgeopfert wurden. Wesentlich ist ausserdem unsere Erfahrung, dass beide Proben, die aus einer und derselben Fraktion des Bentonits von Komlóská durch die Beimengung von NaCO_3 bzw. CaCl_2 hergestellt worden waren, ganz verschiedene Aktivitätswerte ergaben: im Ca-Montmorillonit wurde die gemessene Aktivität um 8 bis 10% kleiner. Also selbst unter den genannten günstigen Verhältnissen geht der Austausch von Ca^{++} mit Ag^+ nicht restlos vonstatten. (Diesen Umstand wollen wir im Laufe der späteren Untersuchungen gebührend berücksichtigen.)

In folgender Tabelle führen wir 3 Abschätzungen von Montmorillonitgehalten an, bei denen die zu 100% angereicherte Probe von Ond ($R_k = 67,5$) als Eichprobe gewählt wurde (Tabelle II).

Tabelle II

	R_k %	I/K x 100	Tonmineral- gehalt %
1. Na-Montmorillonit, angereichert aus einem Na-Bentonit, Ond	67,5	150	100
2. Na-Montmorillonit, aus Ca-Bentonit angereichert und mit NaCO_3 behandelt	47,3	210	70
3. Na-Bentonit, Ond	38,0	260	57

R_k = Radioaktivität der Probe in %; $I/K \times 100$ = Verhältnis des spezifischen Impuls-wertes der Reagenzlösung zu den im Mineral gemessenen Impulsen.

Anhand der obigen Erfahrungen haben wir natürlich versucht, den Tonmineralgehalt mehrerer Bentonitarten zu ermitteln. Als Grundlage der Auswertung diente auch hier die Gleichung $R_k = 67,5 \approx 100\%$ Montmorillonit-Gehalt. Tabelle III stellt einen Teil der derart gewonnenen Ergebnisse dar. Ebenda haben wir die durch Röntgen- und DT-Analysen gelieferten Werte und die Unterschiede beider Zahlenkolonnen angeführt. Zwecks Orientierung werden die von J. B a r n a (2) früher ermittelte „T“-Kapazität in mE/100 g, sowie die von Dr. Z. J u h á s z* (12) bestimmten Werte der spezifischen Oberfläche dieser Tongesteine in m^2/g angegeben (Tabelle III).

Tabelle III

	R_k %	I/Kx100	Tonmineral- gehalt		Δ %	Rf mm	„T“ mE/ 100g	Spezi- fische Ober- fläche m^2/g
			Rönt- gen DTA %	Isotop- metho- de %				
1. Ca-Bentonit, Tétény	51,6	192	77	85	- 8	92 - 94	120	620
2. Ca-Bentonit, Istenmezeje	50,6	198	75	67	+ 8	90 - 93	95	530
3. Ca-Bentonit, Komlóská	32,0	312	47	56	- 9	91 - 93	79	410
4. Ca-Bentonit, Mád-Koldu	26,0	384	39	40	- 1	60 - 61!	62	510

*Für die Mitteilung dieser Angaben möchten wir ihm unseren besten Dank aussprechen.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse ist es ersichtlich, dass neben einer monotonen Veränderung der Werte die mittels der Radioisotope bestimmten Tonmineralgehalte mit den früheren Abschätzungen gewissermassen übereinstimmen, wobei die Abweichungen sich nicht über 10% belaufen. Wenn man dabei noch beachtet, dass der Austausch des Ca^{++} mit Ag^+ mit einem Verlust von etwa 8% erfolgt, was eine negative Differenz zur Folge hat, so wird die Übereinstimmung noch günstiger. Beachtenswert ist des weiteren auch die eindeutige, zwar nicht parallele Absenkung des *Rf*-Niveaus als Funktion des Mineralgehaltes. Besonders auffällig ist der geringe *Rf*-Wert des Bentonits von Mád-Koldu, wobei die Kurve eine ganz unterschiedliche Form aufnimmt, was nur dann deutlich sichtbar wird, wenn wir sie mit dem Radiogramm eines typischeren Bentonits vergleichen (Abb. 5).

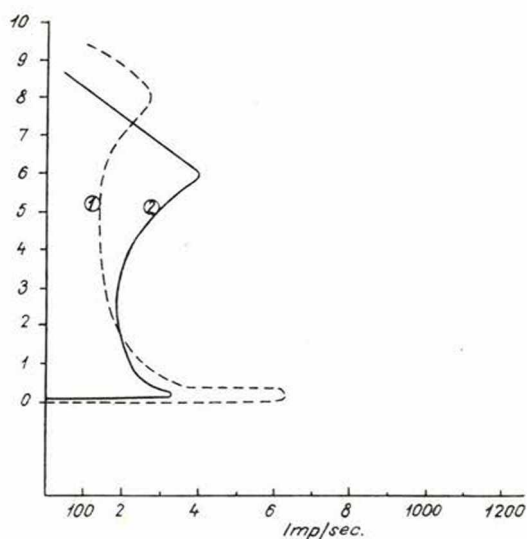


Abb. 5. Radiogramme von Bentoniten aus Mád-Koldu und Nagytétény (mit Anwendung von Ag^{110} -Isotopen)

1. Nagytétény – 2. Mád-Koldu

Da treten die Zeichen einer ausgesprochen langsameren (gehemmten) Migration auf, woraus lediglich auf eine gemischte Tonmineralparagenese geschlossen werden kann. Die Höhe des *Rf*-Niveaus ist natürlich auch dadurch bedingt, dass die aufwärts erfolgende Migration der nicht eingefangenen, überschüssigen Isotope auch durch die ebenfalls nach oben migrierenden Kationen beeinflusst wird.

β) *Kaolinarten*. Die ungarischen Kaolinarten haben wir mit dem industriellen Kaolin aus Sedlec (Tschechoslowakei) verglichen. Die Radiogramme zeugen von einer von der vorigen ganz unterschiedlichen Kationenverteilung. Die Reagenzlösung läuft rasch durch die Probe hindurch, wobei nur ein schlichter Anteil der Ag^+ -Kationen abgefangen wird und der überwiegende Teil des Silbers sich im *Rf*-Niveau aufstaut (Abb. 6).

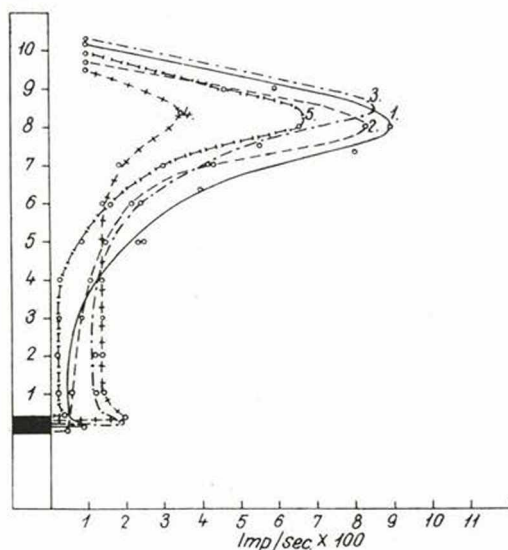


Abb. 6. Mit Anwendung des Ag^{110} -Isotops hergestellte Radiogramme von Kaolinproben
1. Sedlec (ČSR) — 2. Bomboly — 3. Felsőpetény — 4. Sárospatak — 5. Fireclay, Cserszegtomaj

Als Eichbasis können wir am meisten die dem Fundort Mád-Bomboly (Tokajgebirge) entnommene, aus Kaolin guter Qualität durch Schlammverfahren angereicherte Probe annehmen. Nach den Röntgen- und DT-Analysen beträgt ihr Kaolingehalt 97–98%. Ihre gebundene Aktivität beträgt $R_k = 4,2\%$.

Eine ähnlich geringe Aktivität ergab sich auch für die Tonart Fireclay ($R_k = 3,8\%$). Schon höher ist der Prozentsatz der abgefangenen Isotope in der Probe aus Sedlec ($R_k = 8,2\%$), sowie im Kaolin von Felsőpetény ($R_k = 16,8\%$) und noch höher im „fettigen“ Kaolin von Sárospatak ($R_k = 19,0\%$). Das Benehmen des ziemlich „reinen“ Fireclays dürfte man auf eine ungeordnete Kaolinitstruktur zurückführen. Die etwas höhere Adsorption des Kaolins von Sedlec kann mit seinem feindispersiertem SiO_2 -Gehalt erklärt werden. Nach Gy. V a r j u (22) enthält das Tongestein von Felsőpetény reichlich Quarz, Feldspat und andere akzessorische Mineralien, doch lässt der Charakter des Radiogrammes auch noch auf einen Illitgehalt von etwa 20 bis 22% schliessen. Im „fettigen“ Kaolin wies T. T a k á t s (20) ebenfalls Quarz und einen reicheren Gehalt an Hydroglimmer nach, was sich auch in den von uns erhaltenen Werten äussert (siehe Tabelle IV).

Tabelle IV

Kaolinarten	$R_k\%$	I/K · 100	Tonmineral- gehalt %	Rf-Niveau
1. Mád-Bomboly (angereichert) . . .	4,2	2440	98	80
2. Cserszegtomaj	3,8	2660	—	84
3. Sedlec, Tschechoslowakei	8,2	1160	90	82
4. Felsőpetény	17,3	538	55	87
5. Sárospatak („fettig“)	19,0	525	45	85

Die Behandlung der Kaolinarten mit dem Ag -Isotop kann vor allem im negativen Sinne angewendet werden: die geringe Adsorption weist auf die Homogenität der Probe hin und aus der Zunahme ihres Wertes kann auf das Vorhandensein anderer Komponenten geschlossen werden.

γ) *Illitarten*. Das Radiogramm der illitführenden Proben, das sowohl von demjenigen der montmorillonitführenden, als auch von demjenigen der kaolinitführenden Proben unterschiedlich ist, ergibt eigenartige Kurven. Die Adsorption des Ag^{110} -Isotops ist in manchen Fällen mehr als zweimal grösser als bei den Kaolinarten und weist eine lineare Zunahme mit dem Illitgehalt auf (Abb. 7).

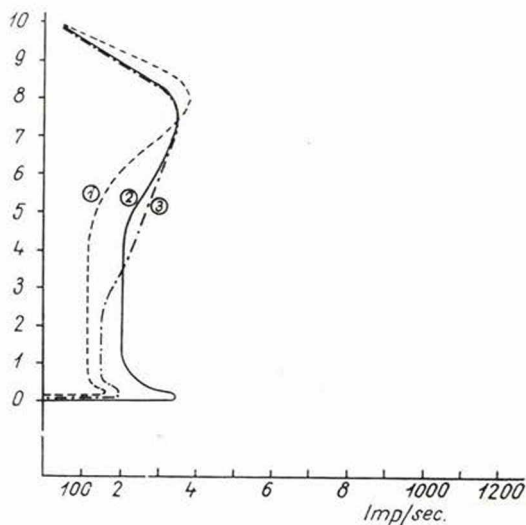


Abb. 7. Radiogramme von Illitproben

1. Füzérradvány — 2. Füzérradvány, angereicherte Fraktion — 3. Illitfraktion aus dem Bentonit von Komlóskő

Unter den in Abb. 7 angeführten Radiogrammen einiger Illitproben stellt Nr. 1 ein durchschnittliches Illitgestein aus Füzérradvány dar. Nach der Bestimmung von T. Takáts (20) beträgt der Hydroglimmer-Gehalt dieses Gesteines $\sim 40\%$, die restlichen Gemengteile sind Quarz, Kaolinit und etwas Adular. (Dieselbe Zusammensetzung wurde von Van der Marel auch mit dem Diffraktometer nachgewiesen*.) Kurve Nr. 2 stellt die durch Schlammverfahren angereicherte Fraktion desselben Gesteines dar. Sein Radiogramm weist eine mehr als zweimal grössere Aktivität auf, was einem Hydroglimmer-Gehalt von über 90% entspricht. Die Kurven zeichnen sich dadurch aus, dass sie im etwa 5 cm hoch über der Probe sich erstreckenden Migrationsabschnitt parallel laufen, d.h. dass hier eine lineare, gleichmässig verteilte Aktivität auftritt. Diese Erscheinung kann eindeutig auf den Prozess des langsamen, graduellen Kationenaustausches der Hydroglimmer und auf eine Verspätung der Bewe-

*Briefliche Mitteilung.

gung der überschüssigen Isotope zurückgeführt werden. Die untere merkwürdige Spitze der Kurve zeigt – allem Anschein nach – die Intensität der Adsorption an die Oberfläche der Körner. Eine genauere Definition wird nur im Laufe unserer weiteren Untersuchungen möglich sein. Beachtenswert ist Kurve Nr. 3, die eine aus dem Bentonit von Komlóska hergestellte, feinkörnige Illitfraktion darstellt. Wie es dem Radiogramm zu entnehmen ist, enthält diese Fraktion $\sim 60\%$ Illit. Der Rest ist SiO_2 von kolloidaler Korngrösse, und zwar (nach unserer Röntgen-Analyse) Kristobalit und wenig Quarz. Der Anfangsabschnitt der Kurve stellt einen typischen Illit dar, aber bei einer Migrationshöhe von 2,5 cm ändert die Kurve ihre Richtung und ergibt ein Feld leicht zunehmender Aktivität. Dies lässt darauf schliessen, dass selbst der reichere SiO_2 -Gehalt von kolloidaler Korngrösse ($2 \mu >$) – mit adsorbierten Ag-Isotopen – mobilisiert wurde.

* * *

Etwa als Ergänzung führen wir auch die für den *Halloysit* und *Hydrargillit* von Cserszegtomaj erhaltenen Isotop-Messangaben an.

Die Adsorptionsfähigkeit des *Halloysits* bezüglich des Ag-Isotops nimmt – nach unseren Untersuchungen an einer einzigen Probe – eine Stellung zwischen derjenigen des *Illits* und des *Kaolinit* ein. Also ergibt sich für die untersuchten Tonminerale die Reihenfolge:

Montmorillonit \gg Illit $>$ *Halloysit* $>$ Kaolin

Der *Hydrargillit* wird (bei gleicher Behandlung) verhältnismässig stark aktiv, wo die Bindung der Isotope sich als eine kennzeichnende Adsorptionsbeziehung erweist, da durch wiederholte Elutionen die Aktivität der Probe um mehr als $1/3$ (35%) verringert wird. In Tabelle V werden die für zwei Proben erhaltenen Angaben angeführt.

Tabelle V

Proben	R_f	$R_k \%$	Bei wiederholten Elutionen $R_k \%$		
			II.	III.	IV.
<i>Halloysit</i> (Cserszegtomaj)	80	11,47	–	–	–
<i>Hydrargillit</i> (Cserszegtomaj)	84	76,7	61,7	58,6	48,9

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen ermöglicht die Behandlung mit dem Ag^{110} -Isotop auch die Identifizierung von Bauxitarten. So wird es möglich vor allem den Anteil der allitischen Gemengteile, *Hydrargillit*-*Böhmit*, *Böhmit*-*Diaspor* und eventuell auch ihre quantitativen Verhältnisse annähernd zu bestimmen.

*Versuch der Ermittlung der quantitativen Verhältnisse der Konzentration
von Tonmineralien und der Bindung von Isotopen*

Als wir dem Whatman-Papierstreifen zunächst einen 1 mm und danach einen 33 mm breiten Tonmineralfilm auftrugen und beobachteten, dass der Aktivitätsunterschied sich mit der Quantität der Probe proportionell änderte, wurde es klar, dass diese Methode uns die Möglichkeit zur Bestimmung des Tonmineralgehaltes in die Hände gab. Wie es im obigen dargelegt wurde, gewinnen die Kaolinarten notwendigerweise nur ganz geringe Aktivität, d. h. die Aktivitätswerte informieren uns darüber, wie „rein“ das Tongestein ist und was für eine Qualität die mit dem Kaolinit assoziierten anderen Silikate besitzen. Im Falle des Montmorillonits und des Hydroglimmers zeigen jedoch die entsprechenden Werte den prozentuellen Anteil des Tonminerals, bzw. die Menge der abgefangenen Ionen.

Daher haben wir uns im weiteren Laufe der Untersuchungen bemüht, optimale quantitative (Konzentrations-) Verhältnisse zu schaffen und in diesem Zusammenhang haben wir besondere Aufmerksamkeit der Rolle der spezifischen Oberfläche gewidmet. Dazu sollte man natürlich ein international anerkanntes Standardmaterial zur Verfügung haben, um daraus für die Serienanalysen eine Reihe von geeigneten Eichproben herstellen zu können. In Ermangelung eines solchen Materiales haben wir von den uns zur Verfügung gestellten Proben aus Istenmezeje ein gut definiertes Tongestein mit einem Ca-Montmorillonitgehalt von 75% benutzt. Der erste Schritt war, dass wir die quantitative Auftragung des Stoffes auf einen chromatographischen Papierstreifen ausprobierten. Aus einer 3 mm dicken Plexiglasscheibe haben wir einen mit der Breite des Papierstreifens (25 mm) übereinstimmenden, 3 mm tiefen Schlitz ausgeschnitten, und zwar auf solche Weise, dass dieser in der Ebene der oberen Fläche der Scheibe 4 mm breit und mit sich nach unten verengenden Wänden trogartig ausgestaltet wurde. Der Suspensions-Speisetrog wird durch Klemmringe stark an den Whatmann-Streifen gepresst, nachdem ein stark hygroskopisches Filterpapier darunter gesteckt worden ist. (Letzteres dient dazu, um das Wassergehalt der Suspension durch den Papierstreifen aufzunehmen, wodurch der unteren Breite des Speisetroges entsprechend ein 3 mm breiter Tonmineralfilm an die Papieroberfläche festgesaugt wird.) Mit Mikropipette tragen wir 0,01 ml Tonsuspension in den Trog ein und die Pipette spülen wir mit wenig Alkohol aus. Der an den Wänden des Troges abgesetzte Ton wird auf gleiche Weise beseitigt. Dadurch gerät die Probe in wohlbestimmter und variierbarer Menge auf den Papierstreifen.

Aus dem Bentonit von Istenmezeje wurden auf einer Analysenwaage eingewogene Suspensionsproben folgender Konzentrationen hergestellt: 2–4–6–8–10–12–14–16–18–20% und danach 30–40–50–70–80–90%. Unterhalb des Filmes, der sich aus den einzelnen Suspensionsproben auf dem Papier (nach Trocknung und Bedeckung) gebildet hatte, wurde immer 0,01 ml derselben $\text{Ag}^{110}(\text{NO}_3)$ -Reagenzlösung aufgetragen und durch cc $\text{NH}_4(\text{OH})$ eluiert. Die Gesamtaktivität des aufgetragenen Ag^{110} betrug – unter Abziehung des Hintergrundwertes – 2826 Imp./sec., die Hemmungszahl „K“ = 189 Imp./sec.; letztere wurde mit einer Korrektur versehen.

Die aufgetragene Probenreihe wies natürlich eine als Funktion der Konzentration der Tonsuspension zunehmende Aktivität auf, was diesmal nicht mehr durch Geiger-Müller'sches Zählrohr, sondern durch einen mit β -Szintillationschirm versehenen Szintillometer von grösserer Empfindlichkeit und besserem Wirkungsgrad gemessen wurde.

Die Messungsergebnisse wurden teils mit dem Montmorillonitgehalt, teils mit den Werten der zunehmenden spezifischen Oberfläche verglichen. Dazu haben wir den durch die Methode von Z. J u h á s z (12) gewonnenen Eichwert $530 \text{ m}^2/\text{g}$ angewendet. Von unseren Ergebnissen führen wir zunächst die Zahlenfolge des Montmorillonitgehaltes und der Aktivität pro 1% Tonmineral an. (Siehe Tabelle VI).

Tabelle VI

Suspensions- konzentration %	Ca-Montmorillonit- gehalt %	Aktivitätskapazität pro 1% Ca-Montmorillonit (Ak-Zahl)
2 – 10	1,50 – 7,50	1,64
10 – 20	7,50 – 15,00	1,67
20 – 40	15,00 – 30,00	1,00
40 – 70	30,00 – 52,50	0,85
70 – 80	52,50 – 60,00	0,56
80 – 90	60,00 – 67,50	0,33

Aus den für die einzelnen Konzentrationswertbereiche erhaltenen Werte der Aktivitätskapazität (*Ak*) ist es ersichtlich, dass eine optimale Kationenadsorption sich für 10- bis 20-prozentige Suspensionen ergibt. Ausserdem ist es bezeichnend, dass mit Steigerung der Konzentration die *Ak*-Zahl beträchtlich und eindeutig abnimmt, was durch Abb. 8 besonders deutlich veranschaulicht wird.

Mit zunehmenden Konzentrationen, die im gleichen Volum (0,01 ml) aufgetragen werden, nimmt der Impulswert bis 20% Konzentration gleichmässig zu, so dass die Kurve der Aktivitätskonzentration beinahe parallel mit der gleichmässig steigenden Kurve der spezifischen Oberfläche verläuft. Bei 20% ändert die Kurve ihre Richtung und ihre graduelle, am Ende bereits beträchtliche Abweichung zeugt von einer abnehmenden Kationenbindung, d. h. im Falle der Steigerung der Konzentration über eine bestimmte Grenze kann sich das Kristallinnere nur kaum und selbst die Oberfläche nur in ganz geringem Masse an der Bindung von Kationen beteiligen. Übrigens werden die durch Messungen gewonnene Wertfolge, die prozentuelle Veränderung der gebundenen Aktivität, sowie die Veränderung der zur Charakterisierung

dieser Radiogramme eingeführten zwei Verhältniszahlen: $F = \frac{c}{b}$ und $f_x = \frac{d}{b}$

in Tabelle VII veranschaulicht (Siehe Abb. 1). Die Zahlen *F* und f_x dürften auch als sogenannte Isotop-„Hemmungswerte“ angesehen werden. Die Veränderung beider Zahlenfolgen als Funktion der Konzentration zeigt, dass je grösser die Menge der gebundenen, bzw. substituierten Ag^{110} -Isotope ist, desto kleiner die Verhältniszahlen, d. h. desto kleinere Fläche von den in Überschuss gebliebenen Ag^{110} -Ionen eingenommen wird.

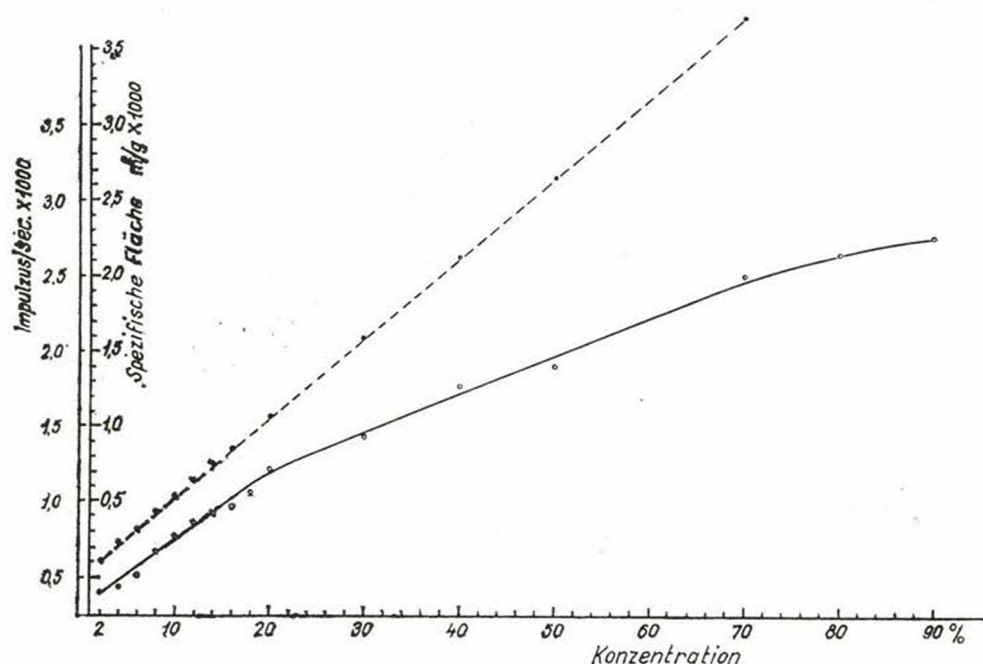


Abb 8. Veränderung der Isotopenkapazität des Ca-Bentonits von Istenezeje als Funktion der Konzentration und der spezifischen Oberfläche (m^2/g).

Tabelle VII

Ca-Bentonit, Istenezeje, Probennummer	R_f	Suspensions- Konzentration %	Ca-Mont- morillonit- Gehalt %	Gesamt- Aktivität des ge- bundenen Ag^{110} Imp./min.	Gebun- denes Ag^{110} in % (R_k)	F	i_x
1	0,90	2	1,50	401	14,19	4,17	3,45
2	0,90	4	3,00	430	15,22	3,45	2,85
3	0,90	6	4,50	513	18,15	3,07	1,75
4	0,90	8	6,00	683	24,17	1,98	1,65
5	0,90	10	7,50	770	27,25	1,68	1,29
6	0,90	12	9,00	863	30,54	1,63	0,86
7	0,90	14	10,50	905	32,02	1,06	0,84
8	0,90	16	12,00	925	32,73	0,92	0,82
9	0,90	18	13,50	1080	38,22	0,86	0,77
10	0,90	20	15,00	1242	43,95	0,72	0,47
11	0,90	30	22,50	1303	46,11	0,64	0,41
12	0,90	40	30,00	1806	63,90	0,33	0,32
13	0,90	50	37,50	1894	67,02	0,30	0,28
14	0,90	70	52,50	2502	88,56	0,21	0,21
15	0,90	80	60,00	2661	94,16	—	—
16	0,90	90	67,50	2755	97,48	—	—

Was die weiteren Details betrifft, lassen sich den obigen Zusammenhängen auch andere Eigenartigkeiten entnehmen. Prüft man die Veränderung des Impulswertes der gebundenen Isotopmenge als Funktion der Zunahme der spezifischen Oberfläche, so weist die sich ergebende Kurve eine spezielle, wellenlinienartige Schwankung auf.

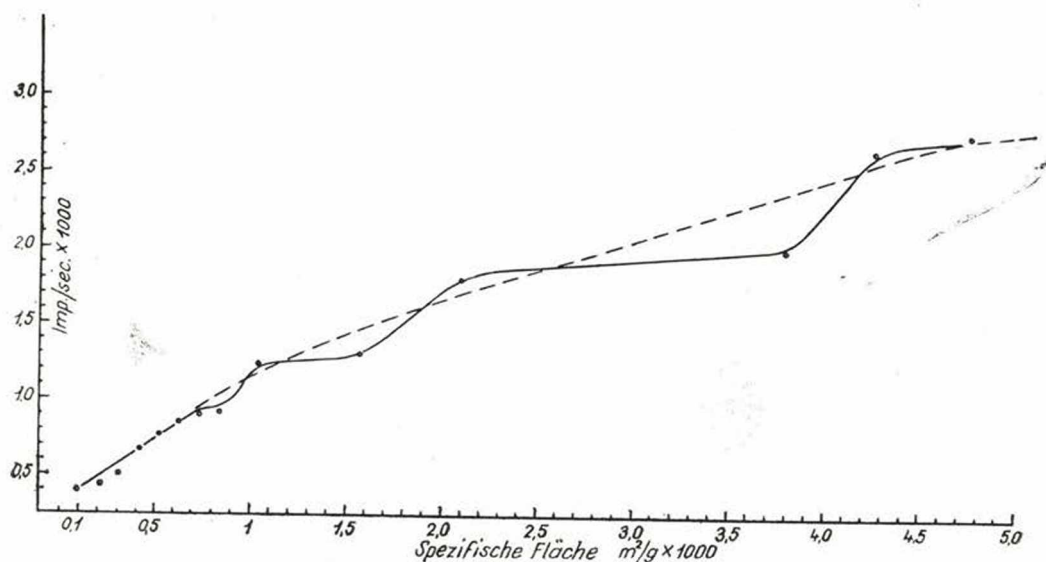


Abb. 9. Veränderung der Impulswerte des Ca-Bentonits von Istenmezeje als Funktion der spezifischen Oberfläche.

Bis zur obenerwähnten, optimalen Konzentration nehmen beide Werte fast gleichmässig zu. Von diesem Konzentrationswert an bleibt die Aktivität in mehr oder minder grossen Abschnitten hinter der Oberflächenzunahme zurück, bzw. „verspätet“ sich; nachher wird die Situation umgekehrt und in den inzwischen auftretenden kleineren Abschnitten ist die Oberflächenzunahme mit intensiverer Kationenbindung verbunden. Aus der Funktion sind zwei wesentliche Gesetzmässigkeiten wahrzunehmen: die Kornfläche spielt also zweifellos eine gewisse Rolle in der Bindung von Kationen und diese folgt, und zwar rhythmisch, der Zunahme der Stoffmenge. Dagegen werden bei grösseren Konzentrationen die inneren Kationen des Kristallgitters nicht mehr ausgetauscht, bzw. werden sie unzugänglich, obwohl im Elektrolyt selbst in diesen Fällen ein beträchtlicher Überschuss von aktiven Kationen vorhanden ist. Die Form der (gebrochenen) Durchschnittslinie des Diagrammes stimmt natürlich mit der vorigen (Abb. 8) Kurve überein.

Auf die praktische Anwendungsmöglichkeiten der Ergebnisse unserer Untersuchungen wollen wir diesmal nicht eingehen. Es sei nur darauf hingewiesen, dass diese Erfahrungen in solchen Anwendungsmöglichkeiten, wo mit hochkonzentrierten Suspensionen gearbeitet wird, eine wichtige Rolle spielen können. Was die sich immer mehr erweiternden Isotopforschungen an-

geht, so kann die von uns untersuchte Erscheinung auch im Zusammenhang mit der „Begrabung“ der abfälligen radioaktiven Substanzen ihre praktische Anwendung finden.

Im weiteren haben wir uns zum Ziele gesetzt eine Serie von derartigen Untersuchungen an 100-prozentigem Montmorillonit, sowie an H-, Na- und Ca-Montmorillonitpräparaten und auch an deren wechselhaft proportionierter Mischung vorzunehmen. Es wird beabsichtigt, auch Serienanalysen mit reinem Illit, bzw. Hydroglimmer vorzunehmen.

b) Experimente mit dem Co^{60} -Isotop

Im Laufe unserer vorläufigen Untersuchungen gewannen wir hinsichtlich der Fähigkeit der Tonmineralien zur Bindung von *Co* verheissungsvolle Erfahrungen. So wurden die mit *Ag*-Ionen behandelten Tonabarten auch mit dem Co^{60} -Isotop untersucht. Wenn wir die Suspension des Bentonits mit dünner $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zusammenrütteln und danach die Suspension abfiltrieren, lassen sich im Filtrat hauptsächlich Ca-, Na-, sowie Zn-, Cu- und Pb-Kationen nachweisen, während der Anteil des Kobalts ganz gering (0,01%) ist. Das Tonmineral bindet also in solchen Fällen fast das ganze Co-Gehalt der Lösung. Bei der mit dem Chromatographie-Verfahren kombinierten Ionenadsorption hat es sich jedoch herausgestellt, dass die Migration des *Co* gut vonstattengeht, wenn die Reagenzlösung sauer gemacht wird. Das führt jedoch in den Tonmineralien, vor allem in den Montmorillonit- und Illitarten zu gewissen Veränderungen, da diese Mineralabarten durch Säure mobilisierbare Kationen enthalten. Auch die oberflächlichen und auf der Oberfläche wirksamen Valenzen des Gitterbaues verändern sich und all dies beeinflusst wesentlich die Bindung der Co-Kationen.

Versuchsweise haben wir drei verschiedene Reagenzlösungen zur Elution angewendet:

- a) n-Butanollösung, mit Wasser zusammengerüttelt
- b) 90 ml Azeton, 2 ml cc HCl, 8 ml H_2O
- c) 90 ml Azeton, 5 ml cc HCl, 5 ml H_2O

1. Butanolhaltige Reagenzlösung

Die butanolhaltige Reagenzlösung stellt eine langsame Elution sicher und wenigstens 12 Stunden sind erforderlich, damit die notwendige Migrationshöhe erreicht wird. Die Elution wurde unterbrochen, nachdem 20 cm Höhe erreicht worden war. Die langsame Elution hat den Vorteil, dass für die Bindung des *Co* wesentlich mehr Zeit zur Verfügung steht. Daher konnten wir beobachten, dass die Co^{60} -Kationen in wesentlich grösserer Menge abgefangen werden, als die *Ag*-Kationen und die vollständige (100%-ige) Bindung der Co-Kationen bereits bei den 50% Montmorillonit führenden Bentonitarten angenähert wird, was im Falle des Ag^{110} erst über 70% Montmorillonitgehalt stattfindet. Diese intensive Bindung des *Co* hat die Richtung unserer Untersuchungen gewissermassen geändert, da es zu befürchten war, dass das Butanol, welches zu einem ganz niedrigen R_f -Niveau führte, unfähig wäre, die Co-

Kationen durch den Mineralfilm durchwandern zu lassen. Der Vergleich mit dem Ag führte uns aber zur Schlussfolgerung, dass das stärker ionisierte Co^{++} in basischem oder neutralem Mittel wirklich intensiver gebunden wird, als das Ag^+ , doch haben wir hier – wegen der beträchtlich dicken Hydrathülle des Co -Ions – überwiegend und fast ausschliesslich mit adsorptiver Bindung zu tun. Durch Elution mit butanolhaltiger Lösung haben wir bis jetzt 3 Proben untersucht: Ca-Bentonit aus Komlóská, Na-Bentonit gleichfalls aus Komlóská (dieses zweite Mineral wurde von Dr. F. Szántó aus dem ersten durch Behandlung mit Soda hergestellt) und Illit aus Füzérradvány (Abb. 10 und Tabelle VIII).

Tabelle VIII

Probe	Gebundene Co^{60} -Aktivität Imp./min.	Gebundene Co^{60} -Aktivität %
Ca-Bentonit, Komlóská	6152	95,5
Na-Montmorillonit, Komlóská; hergestellt mit Soda aus dem ersten	5952	92,4
Illit, Füzérradvány	5435	84,4

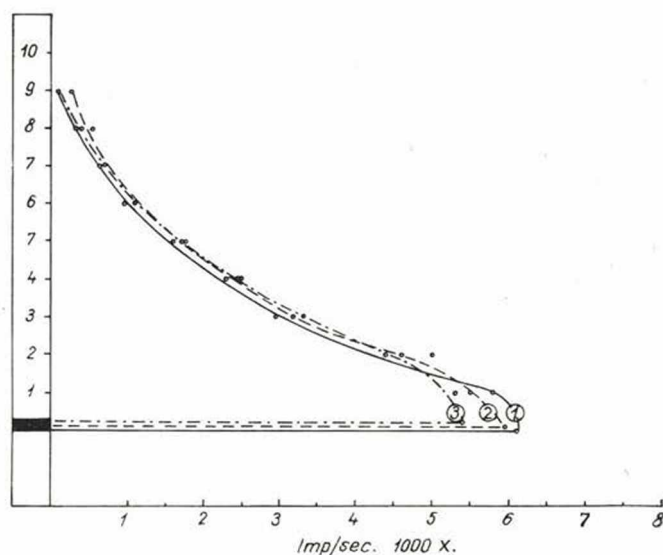


Abb. 10: Einige Adsorptionskurven des Co^{60} -Isotops im butanolhaltigem Mittel (mit Weglassung der Messungen oberhalb 9 cm).

1. Ca-Bentonit, Komlóská — 2. Na-Bentonit aus Ca-Bentonit von Komlóská — 3. Illit, Füzérradvány

In den montmorillonitführenden Proben beobachtet man die grösste Menge gebundener *Co*-Kationen im Falle des Ca-Bentonits; etwas geringer ist die Austauschfähigkeit des Na-Montmorillonits. Allem Anschein nach ist die Menge der abgefangenen *Co*-Kationen – wie es später darauf eingegangen wird – im H-Montmorillonit am geringsten. Im Illit – bei gleichem Tonmineralgehalt – ist dieser Wert um ca. 10% kleiner. Die Antwort auf die Frage, ob bei wiederholten Butanolelutionen das abgefangene *Co* auch weiter mobil bleibt und wie das vom Tonmineralgehalt der Probe abhängt, ist von weiteren Untersuchungen zu erwarten.

2. Elution mit saurer Reagenzlösung

Bentonitarten. Jedes *Co*-Radiogramm unterscheidet sich in Charakter von den *Ag*¹¹⁰-Kurven (Abb. 11).

Das wird z. T. auch darauf zurückgeführt, dass das *Co*⁶⁰ nicht allein β -aktiv, sondern auch stark γ -aktiv ist, was durch die 3 mm dicke Bleiwand des Gerätes nicht vollkommen aufgehalten wird, sodass infolge der den Schlitz und die Wand durchdringenden γ -Strahlen (über die Entstehung des *R_f*-Niveaus hinaus) die quantitativen Details und Unterschiede sich nicht genug geltend machen. Des weiteren dauert hier die Elution nicht länger als 20 bis 25 Minuten; die Reagenzlösung läuft also verhältnismässig rasch durch die Probe und das Papier hindurch, sodass die eventuellen Details wegen der raschen Migration durch das Diagramm nicht vollkommen widerspiegelt werden, bzw. sich als verwischt erweisen mögen.

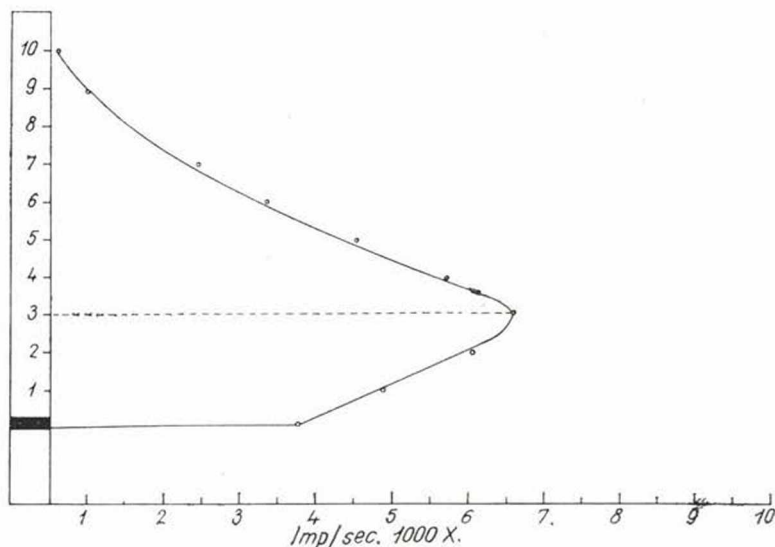


Abb. 11. *Co*⁶⁰-Radiogramm des Bentonits von Istenmezeje (Elutionslösung: 2% HCl + Azeton + Wasser)

Die Adsorption des Co aus der 2% cc HCl enthaltenden Elutionsreagenzlösung weist einen kaum wahrnehmbaren Unterschied zwischen den Ca - und den Na -Bentonitarten nach, während der H-Montmorillonit eine im Verhältnis zu den vorigen wesentlich kleinere Zahl – kaum die Hälfte – von Kationen bindet.

Benützt man die zweite, saure Reagenzlösung, wo das Elektrolyt 5% cc HCl enthält, so ergibt sich für die Kationenaustauschfähigkeit die Reihenfolge: $Ca > Na > H$.

Bei diesem Verfahren beobachteten wir, dass das Co zwar den H-Montmorillonit wesentlich leichter durchquerte, dennoch etwa die Hälfte des eingeführten Isotopgehaltes abgefangen wurde. Von allgemeiner Bedeutung ist die Beobachtung, dass innerhalb der zu erwartenden Reihenfolge ($Ca > Na > H$) sich relativ geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Tonproben ergeben (Abb. 12).

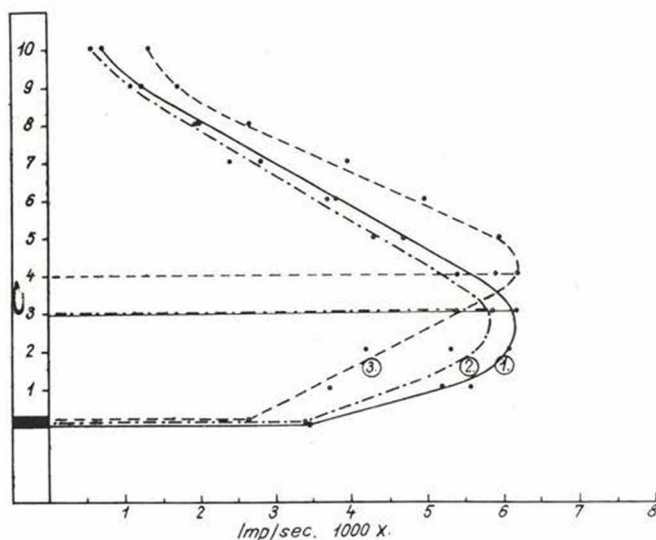


Abb. 12. Radiogramme des in saurer (2% cc HCl) Reagenzlösung eingeführten Co^{60} -Isotops.
1. Na-Bentonit aus Bentonit von Komlóská—2. Na-Bentonit, Ond—3. H-Montmorillonit aus Bentonit von Komlóská

Kaolinarten. Bei der sauren Elution von Kaolingesteinen hat sich im wesentlichen ein analoges Bild ergeben, woraus wichtige Angaben zur Auswertung der Gesamtadsorption von Co -Isotopen gewonnen worden sind. Obwohl die Menge des gebundenen Co^{60} etwas stärker schwankt (65,7 bis 40,9%), hängt diese Schwankung eher von der lithologischen Beschaffenheit des Muttergesteines der einzelnen Vorkommen, als dem Kaolinitgehalt ab (Abb. 13).

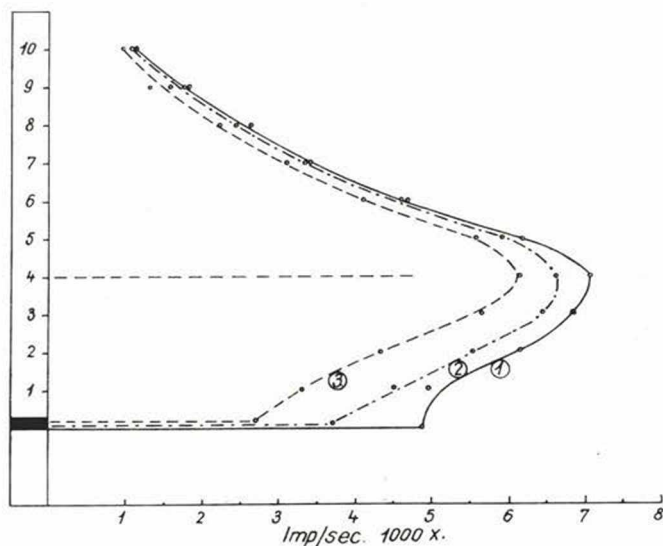


Abb. 13. Co^{60} -Radiogramme einiger Kaolinarten.

1. Gruer Kaolin, Felsőpetény — 2. Eisenschüssiger Kaolin, Pilisvörösvár — 3. Weisser Kaolin, Sedlec (ČSR)

Die Illitarten, als die ausgeglichensten, am wenigsten polarisierten Adsorbente, lieferten weniger schwankende Werte, wie es auch zu erwarten war. Natürlicherweise ist auch die Menge der adsorbierten Isotope relativ am geringsten. Die gebundene Aktivität in beiden untersuchten Proben erwies sich als 36,3, bzw. 49,3%.

* * *

Versuchsweise haben wir auch die Co-Bindungsfestigkeit des *Hydrargillits* von Cserszegtomaj untersucht. Überraschend war die Erfahrung, dass im Verhältnis zu den früher untersuchten siallitischen Mineralien der allitische Hydrargillit eine wesentlich grössere und ziemlich stabile Co-Bindungsfestigkeit besitzt. (Wiederholt man die Elution mehrere Male, so nimmt die für das erste Mal gemessene Aktivität von 89,6% selbst nach der dritten Wiederholung nur bis auf 47,8% ab, d. h. sie verringert sich nicht einmal auf ihre Hälfte. Da das Mineral keine Phyllosilikatstruktur besitzt und auch die Oberflächenvalenzen seines Gitterbaues von ganz unterschiedlicher Natur sind, ist die Frage besonders beachtenswert, doch diesmal haben wir noch nicht bezweckt, uns mit dieser Adsorption eingehender zu befassen.)

Der Übersicht halber werden in Tabelle IX die Aktivitätswerte angeführt, welche in mit 2% cc HCl gemischter, azetonhaltiger Elutionsreagenzlösung gewonnen worden sind.

Tabelle IX

Elutionslösung: 2% cc. HCl in Azeton. Isotop: $\text{Co}^{60}(\text{NO}_3)_2$: 0,01 ml

Proben	Aktivität von 0,01 ml $\text{Co}^{60}(\text{NO}_3)_2$	Gebundene Isotopmenge Imp./min.	Gesamtaktivität der gebundenen Isotope in %
Gelblicher Bentonit, Istenmezeje	6501	3795	58,4
Bentonit, Komlósa	6501	3372	51,9
Na-Bentonit, Ond	6501	3426	52,7
Na-Montmorillonit, Komlósa (Präparat von Szántó)	6501	3469	53,4
H-Montmorillonit, Komlósa (Präparat von Szántó)	6501	2599	24,6
Kaolin, Sedice	6501	2798	43,0
Kaolin, Felsőpetény	6501	4272	65,7
Roter Kaolin, Pilisvörösvár	6501	3748	57,6
„Fettiger“ Kaolin, Sárospatak	6501	3266	50,2
Fireclay, Cserszegtomaj	6501	2658	40,9
Illit, Nemti	6501	3206	49,3
Illitische Fraktion (Szántó)	6501	2361	36,3
Hydrargillit, Cserszegtomaj	6501	5953	89,6
„ „ „ „	II. Elution	4132	62,2
„ „ „ „	III. Elution	3263	49,0
„ „ „ „	IV. Elution	3239	47,8

3. Erfahrungen der wiederholten Elution mit saurer Reagenzlösung

Die bisherigen Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse haben uns bewogen, Experimente auch mit Azetonlösung von höherer HCl-Konzentration vorzunehmen, wobei es auch beabsichtigt wurde, diese Elution nach der ersten Messung noch wenigstens zweimal zu wiederholen. Die Frage, worauf wir die Antwort zu erhalten suchten, war, in wie weit mobiler Bindung das Co-Kation sich befindet, bzw. was für Veränderungen im Radiogramm die Wiederholung des Prozesses zur Folge hat?

Die Ergebnisse dreimal wiederholter Elution an Bentonitarten werden am Beispiel eines Bentonits von Nagytétény veranschaulicht (Abb. 14).

Es ist beachtenswert, dass die Tonmineralien, wenn sie mit 5% cc HCl-haltiger Azetonlösung behandelt werden, das erste Mal gewöhnlich mehrere Co-Kationen adsorbieren, als es bei einer Konzentration von 2% der Fall ist. Bei der zweiten Elution nimmt der Co-Isotopgehalt der Ca-Montmorillonit führenden Bentonitarten um ca. 1/3, derjenige der Na-Montmorillonit führenden Bentonitproben um 1/3 bis 1/5 und derjenige des H-Montmorillonits um mehr als 1/2 ab. Bei der dritten Elution erfolgt schon eine wesentlich intensivere Fortbewegung des Co-Isotops (abnehmend nach der Reihenfolge des Gehaltes an Ca, Na, H). Praktisch bedeutet diese Tatsache, dass die anfänglich abgefangenen Co^{++} -Ionen durch eine saurere Reagenzlösung vollkommen beseitigt werden können (Tabelle X).

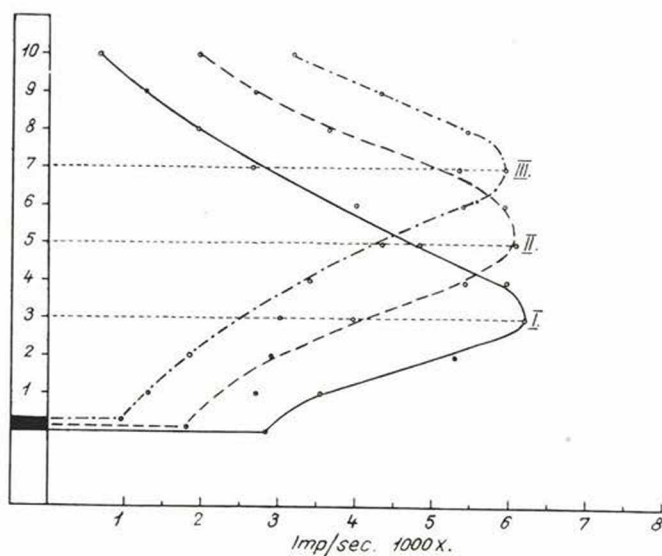


Abb. 14. Co-Radiogramm von Bentonit bei dreimal wiederholter Elution. Ca-Bentonit, Nagytétény.

I, II, III: Elutionen

Tabelle X

Elutionslösung: 5% cc HCl in Azeton. Isotop: $\text{Co}^{60}(\text{NO}_3)_2$: 0,01 ml

Proben	Gesamt- aktivität von Co^{60} pro 0,01 ml	I. Elution Imp./min.	%	II. Elution Imp./min.	%	III. Elution Imp./min.	%
a-Bentonit, Komlóská	6440	4343	67,43	2725	42,31	1613	25,04
Ca-Bentonit, Nagytétény ...	6440	4008	62,23	2562	39,78	1583	24,58
Na-Bentonit, Ond.....	6440	3469	53,86	2419	37,56	681	10,57
Na-Montmorillonit, Komlóská (Präparat von Szántó)	6440	3276	50,86	2626	40,77	520	8,07
H-Montmorillonit, Komlóská (Präparat von Szántó)	6440	3262	50,65	1330	20,65	502	7,79

Wenn wir nun die Veränderung der berechneten „ F “- und „ f_x “-Werte als Funktion der wiederholten Elution prüfen, ergibt sich folgende Reihe von Angaben:

Tabelle XI

Probe	Elution								
	I. Imp./min.	F	f_x	II. Imp./min.	F	f_x	III. Imp./min.	F	f_x
H-Montm. (Komlóská) ...	3262	1,96	0,23	1930	4,82	1,73	502	12,62	9,35
Na-Montm. (Komlóská) ...	3276	1,95	0,24	2626	2,55	0,47	520	11,89	10,61
Na-Bentonit (Ond)	3469	1,84	0,21	2419	2,58	0,36	681	9,23	6,70
Ca-Bentonit (Komlóská) ...	4343	1,43	0,10	2725	2,37	0,41	1613	3,70	1,18
Ca-Bentonit (Nagy-tétény) ..	4008	1,43	0,10	2562	2,31	0,59	1583	3,87	1,49
Ca-Bentonit (Mád-Koldu) ..	4724	1,40	0,08	2040	3,23	0,57	1113	5,59	2,95

Anhand der Ergebnisse der Adsorptionsprozesse kommen wir zur allgemeinen Schlussfolgerung, dass die Qualität der assoziierten Ionen (im gegebenen Falle der ausgetauschten, bzw. frei gewordenen Kationen) und besonders ihre Valenz die Gleichgewichtsverhältnisse wesentlich beeinflusst, was im Laufe wiederholter Elutionen sich immer stärker geltend macht.

Bei den *Kaolin-Proben* beobachten wir auch diesmal spezielle Verhältnisse. Der Kaolinit stellt ein zweiwertiges Phyllosilikat dar. Er wird in der Kolloidchemie seit langem für ein negatives Adsorbent gehalten (Buzágh 1954). Darauf ist es zurückzuführen, dass das relativ positive Co-Kation anfänglich in grösserer Menge adsorbiert wird: der Fireclay zeigt 71,3%, der „fettige“ Kaolin von Sárospatak und von Sedlec 61,6%, derjenige von Mád-Bomboly 48,5 und 47,2% Aktivität (Abb. 15).

Wenn aber der Prozess wiederholt wird, d. h. wenn wir eine grössere Konzentration von H^+ -Ionen anwenden, tauscht sich das Co-Kation leicht aus und ins migrierende Elektrolyt gerät kein neues Ion: die Abnahme des Gehaltes der Proben an adsorbierten Co-Kationen wird – im Verhältnis zu den Bentonitarten – beträchtlich stärker. Die Messungsangaben sind in Tabelle XII angeführt.

Der Prozess – vor allem die Geschwindigkeit des Austausches von Co und das Einsetzen des Gleichgewichtes – wird nicht allein durch die Konzentration des Adsorptivums, sondern auch durch die Menge und spezifische Oberfläche der Tonmineralien und durch den Anteil der Kaolinstrukturen (Kaolinit, Dickit, Nakrit) beeinflusst. Zur genaueren Annäherung dieser Zusammenhänge ist die Durchführung weiterer Detailuntersuchungen erforderlich.

Die *Illitarten*, – falls sie mit einer saureren Reagenzlösung behandelt werden, – adsorbieren von den Co^{60} -Isotopen eine grössere Menge, als es beim vorigen Experiment (2% HCl) der Fall war, doch ist die Bindungsfestigkeit der adsorbierten Kationen auch diesmal ziemlich gering, wie es auch zu erwarten war. Zur gleichen Zeit ist auch der Verlauf des Austausches gleichmässiger.

Der Prozentsatz der abgefangenen Isotope, anfänglich 44,1 und 52,32%, beschränkt sich nun in beiden Proben auf 15%, was von bedeutend unterschiedlichen — z. B. im Verhältnis zu den Kaolinarten — Adsorptionsverhältnissen zeugt. Die für die zwei Illit-Proben gewonnenen Messungsergebnisse sind in Tabelle XIII und Abb. 16 angeführt.

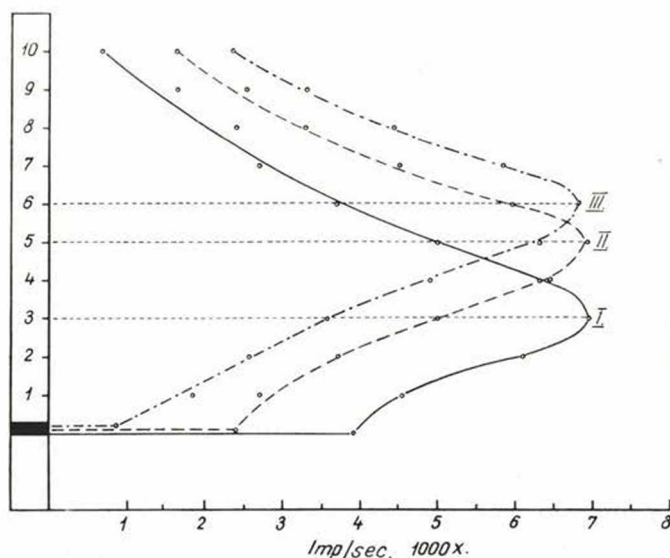


Abb. 16. Radiogramm des Illits von Füzérradvány bei dreimal wiederholter Elution (I, II, III)

Tabelle XIII

Probe	Co ⁶⁰ - Aktivität pro 0,01 ml in Imp./ min.	I. Imp./ min.	%	F	f _x	II. Imp./ min.	%	F	f _x	III. Imp./ min.	%	F	f _x
Illit, Füzér- radvány	6440	2843	44,1	2,19	0,24	1878	29,2	3,30	1,05	972	15,1	6,15	3,52
Illit, Nemti	6440	3370	52,3	1,84	0,24	1891	29,4	3,39	1,13	969	15,0	6,61	3,28

Schliesslich werden die Adsorptionseigenschaften des Hydrargillits (Cser-segdomaj) dargestellt. In der Lösung mit einem höheren HCl-Gehalt bindet der Hydrargillit schon wesentlich weniger Co-Kationen, die durch wiederholte Elutionen in Gegensatz zu den Sialliten graduell beseitigt werden können (Abb. 17).

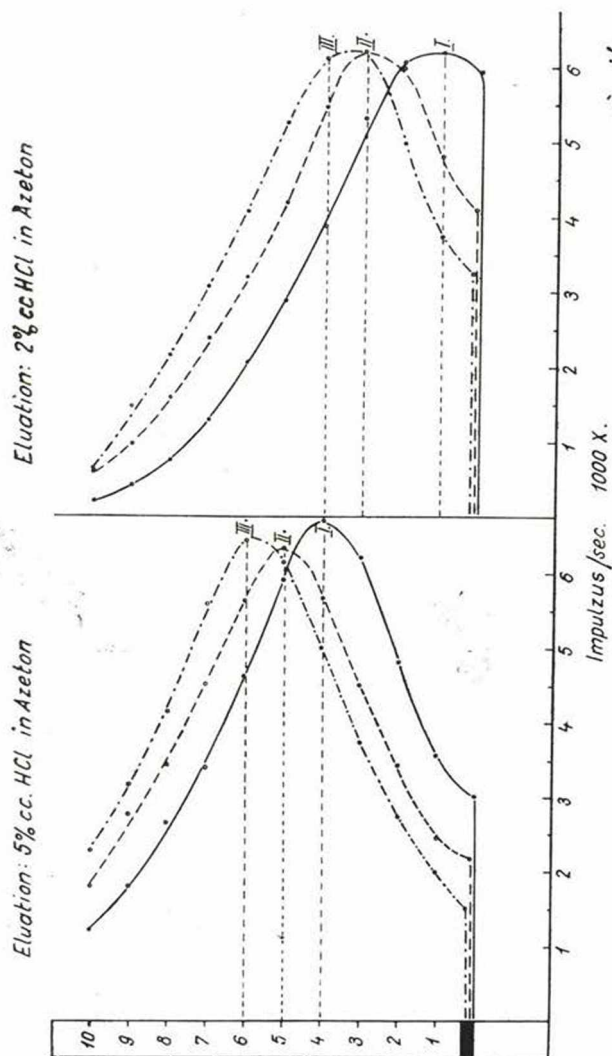


Abb. 17: Co-Adsorption des Hydrargillits (Csereszgőtomaj) in einer sauren Elutionsreagenzlösung.
I, II, III: Elution

Zur gleichen Zeit ist die anfängliche Adsorption in der 2% cc HCl enthaltenden Lösung stärker, das R_f -Niveau entsteht ungewöhnlich tief und bei Wiederholung erweist sich auch die Abnahme ungleichmässig und relativ gering. In der vorliegenden Tabelle XIV werden die Ergebnisse der von uns an einer hydrargillitführenden Bauxitprobe (Szóc) versuchsweise durchgeführten Untersuchungen angeführt.

Tabelle XIV

Probe	Co ⁶⁰ -Aktivität pro 0,01 ml in Imp./min.	I. Imp./min.	%	II. Imp./min.	%	III. Imp./min.	%
Hydrargillit, Cserszegtomaj	6440	3016	46,8	2195	34,1	1504	23,3
Bauxit mit Hydrargillit, Szöc	6440	2855	44,3	1365	21,2	1019	16,2

Im Bauxit sind offenbar auch andere Mineralkomponenten an der Bindung von Kationen beteiligt, und bei wiederholter Elution wird die Adsorptionsfähigkeit dieser Komponente wesentlich schwächer und die adsorbierten Co-Kationen können leichter ausgetauscht werden. Der Prozess der Adsorption ist jedoch genügend parallel, um unsere Untersuchungen auf die Charakterisierung von Bauxiten, bzw. auf die schnelle Bestimmung ihres Illitgehaltes ausdehnen zu können.

* * *

Übersicht der Co⁶⁰-Isotopuntersuchungen mit stärker sauren Reagenzlösungen

Unsere Erfahrungen, die bei der Anwendung des Co⁶⁰-Isotops in Salzsäurelösungen grösserer Konzentration gemacht worden sind, zusammenfassend, müssen wir feststellen, dass die Eigenartigkeiten der drei Hauptgruppen der Tonmineralien sich auch in der bei wiederholter Elution beobachteten Abnahme der Co⁶⁰-Aktivität äussern. Die Kurven der Bentonitarten zeugen von einem beträchtlichen Austausch, aber ihr Gradient ändert sich von Abart zu Abart (Abb. 18).

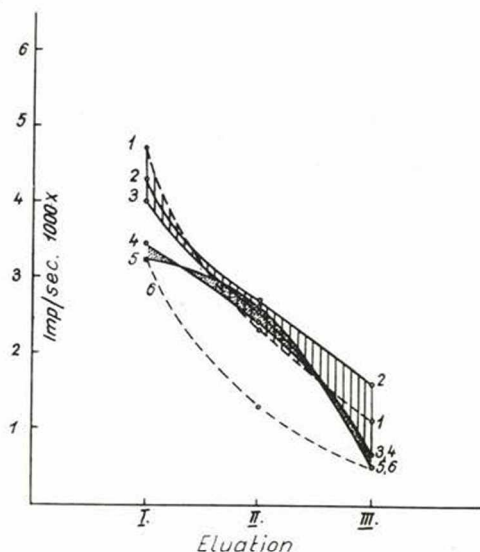


Abb. 18. Veränderung der Menge des Co⁶⁰ in stärker saurem Mittel, bei wiederholten Elutionen. 1., 2., 3.: Ca-Bentonit, Mád-Koldu, Komlósa, Nagytétény — 4., 5.: Na-Bentonit, Ond und Komlósa — 6.: H-Montmorillonit (künstlich), Komlósa

Am auffälligsten ist der konkave Gradient der Kurve des H-Montmorillonits, was die Tendenz zu schneller Wiederherstellung des Gleichgewichtes deutlich demonstriert. Bei den anderen Mineralien ist die Kurve zwar steil, aber ziemlich graduell, in manchen Fällen (Na-Bentonit) weist sie sogar eine konvexe Form auf. Die relativ höheren Endpunkte des Ca-Montmorillonits sind auf das frühere Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes zurückzuführen.

Die Kaolinarten – wie oben erörtert – verlieren die von ihnen adsorbierte Kationen schnell und leicht. Die Kurven beginnen relativ hoch und ihr starker Gradient weist auf die rasche Auflösung der an der Kornoberfläche entstandenen, einfachen Bindungen, d. h. auf die Fortbewegung der adsorbierten Kationen hin.

Der Gradient der Kurve der Illite ist am sanftesten. Diese Kurve beginnt auf einem relativ niedrigen Niveau und registriert eine gleichmässige Abnahme der Aktivität (Abb. 19).

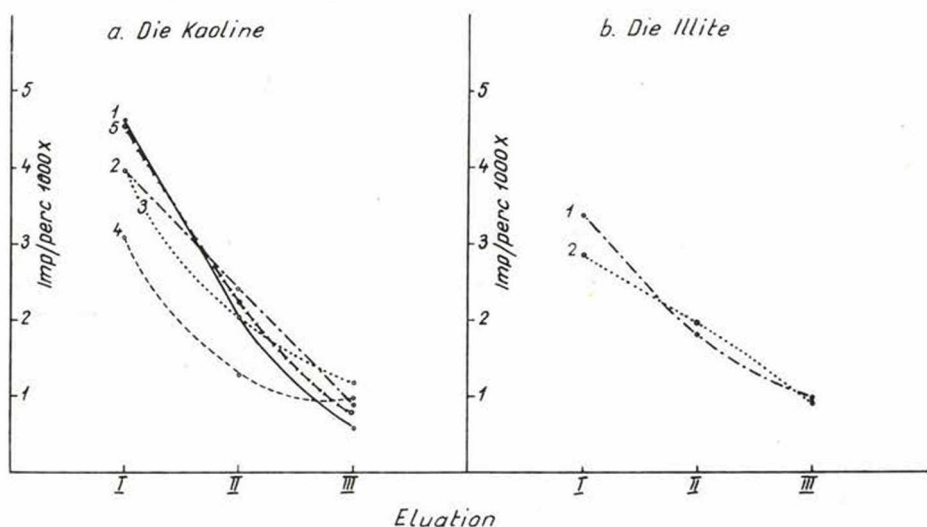


Abb. 19. Veränderung der Co-Adsorption der Kaolin- und Illitarten als Funktion der wiederholten Elution.

- a) 1. Bomboly – 2. Sedlec (CSR) – 3. Sáropatak – 4. Mád-Koldu – 5. Cserszegtomaj (Fireclay)
b) 1. Nemeti – 2. Füzérradvány

Die Ergebnisse der mit dem Co^{60} -Isotop vorgenommenen Experimente werden von uns vorderhand als approximative Werte aufgefasst. Im Laufe dieser Experimente haben wir bezweckt, vor allem darüber Auskunft zu erhalten, ob von den zweiwertigen Kationen, die in wässriger Lösung besonders starke Neigung zur Hydratation aufweisen, das Co^{60} -Isotop von vorteilhafter Aktivität anwendbar ist. Die zweite Frage, worauf wir eine Antwort zu geben suchten, war, Mit welcher Art von Kationenbindung wir zu rechnen haben und wie weit spezifisch dies für die einzelnen Tonmineralabarten ist? Die Ergebnisse beweisen eindeutig, dass das Co-Kation zwar stärker ionisiert (zweiwertig) ist, als das Silber, dennoch die inneren Kationen des Kristallgitters nicht aus-

tauscht. Es baut sich in die austauschbaren Positionen der mehr oder minder unausgeglichenen (negativen) Kornoberfläche ein und bei manchen Tonmineralabarten (z. B. bei Ca-Na-Montmorillonit) werden bloss die äussere „Kondensatorplatte“ des Adsorbentes bildenden Ionen ausgetauscht. Bei der Anwendung einer säure- und azetonhaltigen Lösung registrieren die Radiogramme eine ausgeprägtere Co-Aktivität, doch nimmt die Menge der gebundenen Co^{++} -Kationen mit der steigenden H^{+} -Konzentration der Salzsäure graduell ab. Dass vor allem eine oberflächliche Adsorption auftritt, wird am deutlichsten durch die Experimente mit Kaolinmineralien demonstriert. Der Kaolin verfügt praktisch über keine austauschbaren Positionen, doch ist die Grössenordnung der Co^{60} -Adsorption dieselbe, wie bei manchen Montmorillonitarten. Im Laufe des wiederholten Elutionsverfahrens ersetzen die Hydrogenkationen immer mehrere Co-Kationen von höherer Valenz, wobei sogar die inneren Kationen des Kristallgitters ausgetauscht werden. Demzufolge verändert sich die Intensität der von dem Kristallgitter auswärts wirkenden restlichen Valenzen, sodass die Adsorptionsfähigkeit des Minerals abnimmt. All dies ist den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen eindeutig zu entnehmen.

Kurz gefasst haben die mit dem Co^{60} -Isotop vorgenommenen Untersuchungen zur Erkenntnis von zwei wichtigen Gesetzmässigkeiten geführt: 1. Sie haben bestätigt, dass die Haftenergie der stark hydratisierten Kationen umgekehrt proportionell mit der Grösse der Ionenradii ist. Solch ein Adsorptivum wird zwar bei der Anwendung eines stärkeren Elektrolyts (Säure oder Lauge) gebunden, doch erfolgt dies nur als oberflächliche Adsorption, bzw. durch die Mobilisierung der an der Oberfläche befindlichen Kationen. 2. Die adsorbierten Kationen können durch eine Steigerung der Konzentration des Elektrolyts mobilisiert werden, bzw. bei der Anwendung von Säure lässt sich das Adsorptivum des Gitters durch Hydrogenkationen ersetzen. Der Prozess hat zwar einige charakteristische Details, doch dürfen die Radiogramme selbst — wegen der Rolle zahlreicher unbekannter Faktoren — nicht als spezifisch angesehen werden.

LITERATUR

1. Adler, H. H. — Kerr, P. P.: Infrared spectra of reference clay minerals. Am. Petrol. Inst. Project. 49. No. 8. 1—141.
2. Barna J.: The Cation-exchange Capacity of Hungarian Bentonites and the Process when Treated with Soda. Acta Technica Ac. Sc. Hung. 18. 1957.
3. Barna J.: Flow phenomena on aqueous bentonite dispersions. Silicates Ind. 554—560. Bruxelles, 1959.
4. Barna J. — Marschalkó B.: Das rheologische Verhalten wässriger Bentonitdispersionen. Acta Technica. Ac. Sc. Hung. 15. 1956.
5. Barna J. — Marschalkó B.: Vizes bentonit diszperziók reológiai tulajdonságainak vizsgálatá II (Untersuchung der rheologischen Beschaffenheit wässriger Bentonitdispersionen II.) Földtani Közöny XCIII. 1962.
6. Brindley, G. W.: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, 1951.
7. Buzágh A.: Kolloidika (Kolloidchemie). Budapest, 1951.
8. Di Gléria, J.: A bentonitok kationadszorpciója és telítettsége (Kationenadsorption und Sättigung von Bentoniten). Földtani Közöny 93. 1963.
9. Grim, R. E.: Clay Mineralogy. London, 1953.
10. Jasmund, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim, 1955.

11. J u h á s z, Z.: A study of the Water-Vapour adsorption and Interlaminar Water Content of Montmorillonite. *Acta Geologica. Ac. Sc. Hung. VI.* 3–4. 1962.
12. J u h á s z, Z.: Agyagféleségek vízgőzadszorpciós izotermáinak tanulmányozása. A fajlagos felület szerepe az agyagok tulajdonságaiban (Über das Studium der Wasserdampfadsorptions-Isothermen von Tonmineralien. Die Rolle der spezifischen Oberfläche in den Beschaffenheiten von Tonen). *Földtani Közöny, XCIII.* 1963.
13. Mackenzie, R. C.: Some notes on the hydration of montmorillonite. *Clay Minerals Bull.* 1. 1950.
14. Marshall, C. E. — Krinbill, C. A.: The clays as colloidal electrolytes. *Journ. Phys. Chem.* 46. p. 1077–1090. 1949.
15. N e m e c z, E. — V a r j u, Gy.: Na-bentonit, klinoptilolit és kálföldpát képződése a szerencsi öböl riolittuffjából (Über die Bildung von Na-Bentonit, Klinoptylolit und Kalifeldspat aus dem Rhyolithuff der Szerencser Bucht). *Földtani Közöny* 93. 1963.
16. N e m e c z, E. — V a r j u, Gy.: Sodium Bentonitization, Clinoptylolitization and Adularization in the Rhyolitic Tuffs of the Szerencs Piedmont Area. *Acta Geologica Ac. Sc. Hung. VI.* 3–4. 1962.
17. N. V a r g a, S. — S z é k y Á.: Sósavval kezelt agyagásványok szerkezetállandóságának vizsgálata (Untersuchung der Strukturfestigkeit von mit Salzsäure behandelten Tonmineralien) *Földtani Közöny, XCIII.* 1963.
18. S z t r ó k a y, K. I. — K i s s, J.: Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Forschung von Tonmineralien. *Acta Univ. Carolinae. Geol. Suppl.* 1961.
19. Müller, A. — Friedler, E.: Adsorption und Isotopeneinbau zur quantitativen Bestimmung von quellfähigen Tonmineralien. *Monatsber. d. Deutsch. Akad. d. Wiss.* 1. 1959.
20. T a k á c s, T.: Néhány hegyaljai nyersanyag ásványi összetétele (Mineralogische Zusammensetzung von einigen mineralischen Rohstoffen von Hegyalja). *Földtani Közöny* 86. 1956.
21. T a k á c s, T.: Műszeres vizsgálatok az ásványi összetétel meghatározására (Instrumentale Untersuchungen zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung). *Földtani Közöny.* 93. 1963.
22. V a r j u, Gy.: A romhányi-rög területén levő (Bánk-Petényi) tűzálló agyag [Über den feuerfesten Ton im Raume der Romhányer Scholle (Bánk-Petényi)]. *Évi Jel.* 1955–1956. p. 361–373. 1956.
23. W o l f, L.: Zur Chemie des Kaolines. *B. Deutsch. Keram. Ges.* 14. 1933.